

10/506533  
**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

Rec'd PCT/PTC 02 SEP 2004

PCT/EP 03 / 02174



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 09 756.9  
**Anmeldetag:** 05. März 2002  
**Anmelder/Inhaber:** Ticona GmbH, Kelsterbach/DE  
**Bezeichnung:** Polyoxymethylen-Formmasse  
**IPC:** C 08 L, C 08 J, C 08 K

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 27. Februar 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

**Waasmaier**

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

**Polyoxymethylen-Formmasse****Beschreibung**

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Polyoxymethylen-Formmassen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften.

10

Polyoxymethylen-Formmassen werden wegen ihrer vorzüglichen mechanischen Eigenschaften in zahlreichen Anwendungen eingesetzt. Zur Verbesserung der Eigenschaften werden dem Polyoxymethylenhomo- und Copolymeren Additive zur Anpassung der Eigenschaften an die Anwendungen zugesetzt, wie beispielsweise mineralische Füllstoffe, Verstärkungsfasern oder Schlagzähmodifikatoren.

15

Der Einfluß dieser Zusatzstoffe auf die Eigenschaften der Formmasse wird durch die Anbindung des Zusatzstoffes an die Kunststoffmatrix beeinflusst. Oft sind daher manche Zusatzstoffe nicht für alle Kunststoffe geeignet, oder sie werden mit Schichten versehen, die einer verbesserte Anbindung an die Kunststoffmatrix bewirken.

20

Dabei werden die Zusatzstoffe, insbesondere Verstärkungsfasern, mit Schichten überzogen, diese Fasern nach Trocknung der Schichte in das geschmolzene Polymer eingearbeitet. Diese Vorgehensweise ist bei Polyacetal jedoch oft nicht ausreichend.

25

JP 09176443 beschreibt daher die Verwendung von Orthoborsäure zusammen mit faserförmigen Verstärkungsstoffen als Zusatz, so daß ein Material mit guten mechanischen Eigenschaften erhalten wird.

30

EP 765910 beschreibt die Verwendung von Borsäuren mit anorganischen Füllstoffen, so daß Formkörper mit ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften erhalten werden. Die Borsäure bewirkt einen teilweisen Angriff und Schädigung des Kunststoffes, so daß reaktive Gruppen entstehen, die mit der Oberfläche des anorganischen Füllstoffes reagieren. Nachteilig bei der Verwendung von Borsäure ist jedoch, daß Polyacetal durch Borsäure –wie von jeder anderen Brönsted-Säure– zumindest teilweise zersetzt wird, so daß zumindest ein Teil des Gewinnes in der mechanischen Stabilität durch den Abbau des Polymers verloren geht. Außerdem

werden durch den Abbau die Beständigkeit des Kunststoffes sowie die Formaldehydemission erhöht und der vorteilhafte Effekt ist in seinem Ausmaß stark von der Art der verwendeten Füllstoffe und deren Oberflächenbehandlung bzw. der verwendeten Schlichte abhängig.

- 5 Es bestand daher die Aufgabe darin, Verbindungen aufzufinden, deren Zusatz eine verbesserte Anbindung von Zusatzstoffen wie mineralischen Füllstoffen, faserförmigen Verstärkungsstoffen, jedoch eine verringerte Schädigung des Polyacetals bewirkt und damit eine Polyacetal-Formmasse bereitzustellen, die eine geringe Zersetzung des Polyacetals, höhere Beständigkeit und Alterungsbeständigkeit, geringere Formaldehydemission, hohe Festigkeit, Schlagzähigkeit, hohe Bruchdehnung und Bindehaftfestigkeit und bessere Beständigkeit bei Medienkontakt aufweist, und wobei die Wirkung unabhängig von der Fasertypen / Schlichte ist.

- 15 Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Polyacetal-Formmasse enthaltend 0,00001 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% eines Katalysators, der eine chemische Reaktion zwischen dem Polyacetal-Matrixpolymeren und der Oberfläche des Zusatzstoffes katalysiert, der das Element Bor nicht enthält und keine Brönsted-Säure ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit eine Polyacetal-Formmasse enthaltend 20 Gew.-% - 99 Gew.-% eines Polyacetalhomo- oder Copolymeren;

- 20 0,1 Gew.-% - 80 Gew.-% eines Zusatzstoffes, 0,00001 Gew.-% - 0,5 Gew.-% eines Katalysators, wobei der Katalysator das Element Bor nicht enthält und keine Brönsted-Säure ist.

Eine derartige Polyacetal-Formmasse weist eine hohe Festigkeit, ausgezeichnete Schlagzähigkeit sowie eine hohe Bruchdehnung und Bindehaftfestigkeit auf.

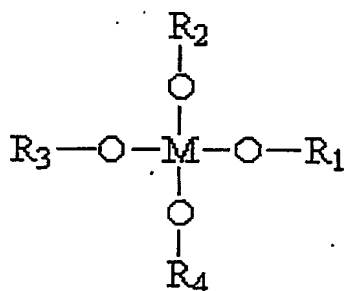
25

Als Katalysatoren gemäß der Erfindung eingesetzt werden können prinzipiell alle Verbindungen, die eine chemische Reaktion zwischen dem Polyacetal-Matrixpolymeren und der Oberfläche des Zusatzstoffes katalysieren, die das Element Bor nicht enthalten und keine Brönsted-Säure sind. Dies sind

- 30 Verbindungen, die auch als Umesterungskatalysatoren eingesetzt werden können. Vorteilhaft sind dies Lewis-Säuren, die jedoch keine Brönsted-Säuren sein dürfen.

Diese Verbindungen werden gemäß der Erfindung eingesetzt in Mengen von 0,00001 bis 0,5 Gew.-%, vorteilhaft von 0,0005 bis 0,03 Gew.-% und besonders vorteilhaft von 0,0007 bis 0,01 Gew.-%, insbesondere von 0,0007 bis 0,005 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Formmasse.

- 5 Beispiele für geeignete Katalysatoren sind  $MgX_2$ ,  $BiX_3$ ,  $SnX_4$ ,  $SbX_5$ ,  $FeX_3$ ,  $GaX_3$ ,  $HgX_2$ ,  $ZnX_2$ ,  $AlX_3$ ,  $TiX_4$ ,  $MnX_2$ ,  $ZrX_4$ ,  $R_4NX$ ,  $R_4PX$ , wobei X ein Halogenatom (I, Br, Cl, F, OR, R sein kann, R bedeutet Alkyl oder Aryl. Auch Mischungen verschiedener Katalysatoren können eingesetzt werden. Weitere, besonders vorteilhafte Katalysatoren sind außerdem Phosphoniumsalze, Phosphane, Ammoniumsalze, Sulfoniumsalze, Titanate, Zirconate und deren Mischungen. Titanate und Zirconate sind Verbindungen der allgemeinen Formel I



I

- wobei M Titan oder Zirconium bedeutet und  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  organische Reste sind, die gleich oder verschieden sein können. Die Reste  $R_1$  bis  $R_4$  können im Einzelnen sein: Methyl, Ethyl, Hydroxyethyl, Propyl, Butyl, Dodecyl, Hexadecyl, 12-Methylstearyl, 12-Ethylstearyl; aromatische Gruppen wie Benzyl und substituierte Benzylgruppen, wie zum Beispiel Gruppen, die abgeleitet sind von Benzylhalogeniden, Benzhydrylhalogeniden, Tritylhalogenide,  $\alpha$ -Halo- $\alpha$ -phenylalkyl,
- 20 wobei die Alkylkette 1 bis 30 Kohlenstoffatome enthält, wie 1-halo-1-phenyloctadecan; substituierte Benzylgruppen wie ortho- meta- und para-Chlorbenzylhalogenide, para-Methoxybenzylhalogenide, ortho- meta- und para-Nitrilbenzylhalogenide sowie ortho- meta- und para-Alkylbenzylhalogenide, wobei die Alkylkette 1 bis 30 Kohlenstoffatome enthält; kondensierte aromatische Reste,
- 25 die beispielsweise abgeleitet sind von 2-Halomethylnaphthalin, 9-

Halomethylantracen und 9-Halomethylphenanthren.

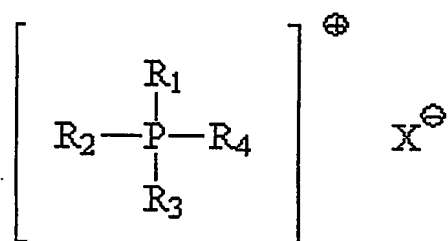
Als Titanate oder Zirconate vorteilhaft eingesetzt werden können Tetraalkyltitanate und -zirconate, wobei die R<sub>1</sub> bis R<sub>4</sub> gleich oder verschieden sein können und 1 bis 20 Kohlenstoffatome, vorteilhaft 2 bis 10 Kohlenstoffatome, insbesondere 3 bis 8

5 Kohlenstoffatome besitzen. Niedere Tetraalkyltitanate und -zirconate, wie beispielsweise Titanetetramethoxid, sind oft flüchtig, daher ist den weniger flüchtigen höheren Homologen wie Titanetrabutoxid meist der Vorzug zu geben. Vorteilhaft einsetzbar sind Titanetrabutoxid, Zirconetrabutoxid, Tetrapentyltitanat.

Tetrapentylzirconat, Tetrahexyltitanat, Tetrahexylzirconat, Tetraisobutyltitanat, Tetraisobutylzirconat, Tetra-tert.-butyltitanat, Tetra-tert.-butylzirconat, Triethyl-tert.-butyltitanat, Triethyl-tert.-butylzirconat und ähnliche Verbindungen. Vorteilhaft

eingesetzt werden diese Titanate in Mengen von 0,0001 bis 0,5 Gew.-%, besonders vorteilhaft von etwa 0,001 bis 0,4 Gew.-%, ganz besonders vorteilhaft von 0,002 bis 0,008, insbesondere von 0,004 bis 0,006 Gew.-%.

15 Besonders vorteilhaft einsetzbar als Katalysator gemäß der Erfindung sind Phosphoniumsalze. Phosphoniumsalze gemäß der Erfindung sind Verbindungen der allgemeinen Formel II



II

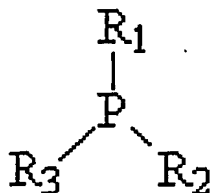
wobei R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> gleich oder unterschiedlich sind und eine Gruppe enthalten, die ausgewählt ist aus a) linearen oder verzweigten aliphatischen, Aaryl- oder aromatischen Kohlenwasserstoffresten oder Fluorkohlenwasserstoffresten oder anderen Halogenkohlenwasserstoffresten mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen; b) Alkyl- oder Alkylestergruppen mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen; c) alkoxylierte Gruppen enthaltend 1 bis 80 Kohlenstoffatome; d) Amidgruppen; e) Oxazolidingruppen; f) Allyl-, Vinyl-, oder andere Alkenyl- oder Alkynylgruppen enthaltend reaktive Mehr-

fachbindungen; e) Wasserstoff; und wobei  $X^-$  ein Anion enthält, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Chlorid, Iodid, Bromid, Methylsulfat, insbesondere Chlorid oder Bromid.

Als Beispiele für Gruppen, die als  $R_1$  bis  $R_4$  einsetzbar sind seien genannt:

- 5 gesättigte lineare und verzweigte Alkylgruppen wie Methyl, Methoxy, Ethyl, Ethoxy, Hydroxyethyl, Propyl, Butyl, Dodecyl, Hexadecyl, 12-Methylstearyl, 12-Ethylstearyl; aromatische Gruppen wie Phenyl, Benzyl und substituierte Benzylgruppen, wie zum Beispiel Gruppen, die abgeleitet sind von Benzylhalogeniden, Benzhydrylhalogeniden, Tritylhalogenide,  $\alpha$ -Halo- $\alpha$ -phenylalkyl, wobei die Alkylkette 1 bis 30 Kohlenstoffatome enthält, wie 1-halo-1-phenylöctadecan; substituierte Benzylgruppen wie ortho- meta- und para-Chlorbenzylhalogenide, para-Methoxybenzylhalogenide, ortho- meta- und para-Nitrilobenzylhalogenide sowie ortho- meta- und para-Alkylbenzylhalogenide, wobei die Alkylkette 1 bis 30 Kohlenstoffatome enthält; kondensierte aromatische Reste, die beispielsweise
- 15 abgeleitet sind von 2-Halomethylnaphthalin, 9-Halomethylantracen und 9-Halomethylphenanthren, wobei als Halogengruppe Chlor, Brom oder auch jede andere Gruppe einsetzbar ist, die bei einem nukleophilen Angriff als Abgangsgruppe fungiert, so daß das Nukleophil die Abgangsgruppe am aromatischen Rest ersetzt. Beispiele weiterer aromatischer Gruppen enthalten Phenyl- und substituierte
- 20 Phenylgruppen, N-Alkyl- und N,N-Dialkylaniline, wobei die Alkylgruppen 1 bis 30 Kohlenstoffatome enthalten; ortho- meta- und para-Nitrophenyl, ortho- meta- und para-Alkylphenyl, wobei die Alkylgruppe 1 bis 30 Kohlenstoffatome enthält; 2-, 3- und 4-Halophenyl, wobei die Halogengruppe definiert ist als Chlor, Brom, Iod, und 2-, 3-, und 4-Carboxyphenyl und deren Ester, wobei die Alkoholkomponente des
- 25 Esters abgeleitet ist von einem Alkylalkohol dessen Alkylgruppe 1 bis 30 Kohlenstoffatome enthält, insbesondere Ethyl, Methyl, Propyl, Butyl, oder abgeleitet ist von Phenol oder einem Aralkylalkohol wie Benzylalkohol; von kondensierten Aromaten abgeleitete Gruppen wie Naphthyl, Anthracenyl und Phenanthrenyl. Beispiele besonders bevorzugter Phosphoniumsalze sind
- 30 (1-Acetylamino-2-Phenyl-vinyl)-triphenyl-phosphoniumperchlorat, (1-Benzoylamino-2,2-bis-(4-CL-phenylsulfanyl)-vinyl)-triphenyl-phosphoniumchlorid, (1-Benzoylamino-2,2-bis-ethylsulfanyl-vinyl)-triphenylphosphoniumchlorid, (1-Benzoylamino-2,2-

- bis-phenylsulfanyl-vinyl)-triphenylphosphoniumchlorid, (1- Benzoylamino-2,2-dichlor-vinyl)-triphenylphosphoniumchlorid, (1-Benzoylamino -2,2-dichlor-vinyl)-triphenylphosphoniumiodid, (1- Benzoylamino -2-(4-chlorphenyl)-vinyl)-triphenylphosphoniumchlorid, (1- Benzoylamino -2-(4-CL- phenylsulfanyl)-vinyl)- triphenylphosphoniumchlorid, (1- Benzoylamino -2-(4-nitrophenyl)-vinyl) triphenylphosphoniumchlorid, (1- Benzoylamino -2-chlor-vinyl)-triphenylphosphoniumchlorid, (1-Benzoylamino -2-CL-2-ethylsulfanyl-vinyl)-triphenylphosphoniumchlorid, Tetraphenylphosphoniumchlorid, Tetrabutylphosphoniumchlorid, Dimethylbehenylphosphoniumchlorid, Trimethyldodecylphosphoniumchlorid, Trimethyloctadecylphosphoniumchlorid, Trimethylhexadecylphosphoniumchlorid, Tetrabutylphosphoniumchlorid, Stearyltributylphosphoniumchlorid Tetraethylphosphoniumbromid, Tetrabutyl-phosphoniumbromid, Dimethylbehenylphosphoniumbromid, Trimethyldodecylphosphoniumbromid, Trimethyloctadecylphosphoniumbromid Trimethylhexadecylphosphoniumbromid,
- 15 Tetrabutylphosphoniumbromid, Stearyltributylphosphonium-bromid. Ganz besonders bevorzugte Phosphoniumsalze tragen als mindestens einen der Reste R1 bis R4 einen Arylrest, vorteilhaft mindestens einen Phenylrest, wie zum Beispiel Tetraphenylphosphoniumchlorid oder Tetraphenylphosphoniumbromid. Insbesondere bevorzugte Phosphoniumsalze enthalten als Reste R1 bis R4 sowohl
- 20 aromatische als auch aliphatische Reste, insbesondere drei Arylreste, beispielsweise Phenylreste. Beispiele für diese letztgenannte Gruppe sind Ethyltriphenylphosphoniumchlorid, Ethyltriphenylphosphoniumbromid.
- Weitere geeignete Verbindungen sind dem Fachmann bekannt, leicht erhältlich und beispielsweise unter <http://www.sigma-aldrich.com> zu finden.
- 25 Ebenfalls einsetzbar als Katalysator sind die analog zu Formel II definierten Ammonium- und Sulfoniumsalze sowie Phosphane. Phosphane sind Verbindungen der allgemeinen Formel IIa



IIa

wobei die Reste  $R_1$  bis  $R_3$  gleich oder verschieden sein können und analog zu den Resten  $R_1$  bis  $R_4$  der in Formel II dargestellten Phosphoniumsalze definiert sind.

Besonders vorteilhaft ist Triphenylphosphan,  $P(C_6H_5)_3$ .

- 5 Die Ammonium- und Sulfoniumsalze, Phosphane sowie insbesondere die Phosphoniumsalze können vorteilhaft in Mengen von 0,00001 Gew.-% bis 0,03 Gew.-%, besonders vorteilhaft von 0,0005 Gew.-% bis 0,025 Gew.-%, ganz besonders vorteilhaft von 0,0007 Gew.-% bis 0,005 Gew.-% eingesetzt werden. Vorteilhaft ist weiter die Verwendung von 0,00001 Gew.-% bis weniger als 0,003
- 10 Gew.-%, besonders vorteilhaft bis weniger als 0,001 Gew.-%, insbesondere von 0,0005 Gew.-% bis 0,02 Gew.-%. Da bei sehr geringen Konzentrationen die Durchmischung und homogene Verteilung jedoch schwieriger wird (meist bei Mengen deutlich unterhalb von 5 ppm), werden diese Verbindungen jedoch meist in Mengen von 0,001 bis 0,003 Gew.-% verwendet.

- 15 Als Polyacetale (POM) können in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden Polyoxymethylen Homo- oder Copolymere. Homopolymere des Formaldehyds oder Trioxans sind solche Polymere, deren Hydroxylendgruppen in bekannter Weise chemisch gegen Abbau stabilisiert sind, z.B. durch Veresterung
- 20 oder Veretherung. Copolymere sind Polymere aus Formaldehyd oder seinen cyclischen Oligomeren, insbesondere Trioxan, und cyclischen Ethern, cyclischen Acetalen und/oder linearen Polyacetalen. In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann insbesondere auch das sogenannte Rohpolymerisat eingesetzt werden. Dies ist das Reaktionsprodukt aus der kationischen Polymerisation von Trioxan und
- 25 einem oder mehreren Comonomeren unter Verwendung von bekannten Initiatoren und gegebenenfalls Molekulargewichtsreglern.

POM-Homo- oder Copolymerisate sind dem Fachmann an sich bekannt und in der

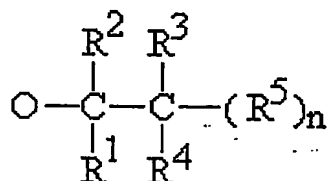


Literatur beschrieben. Ganz allgemein weisen diese Polymere mindestens 50 mol-% an wiederkehrenden Einheiten  $-\text{CH}_2\text{O}-$  in der Polymerhauptkette auf. Die Homopolymeren werden im allgemeinen durch Polymerisation von Formaldehyd oder Trioxan hergestellt, vorzugsweise in der Gegenwart von geeigneten

- 5 Katalysatoren. Beispiele für geeignete Katalysatoren sind Bortrifluorid und Trifluormethansulfonsäure.

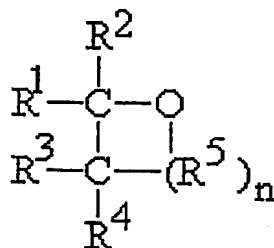
Im Rahmen der Erfindung werden POM-Copolymere bevorzugt, insbesondere solche, die neben den wiederkehrenden Einheiten  $-\text{CH}_2\text{O}-$  noch bis zu 50, vorzugsweise von 0,1 bis 20 und insbesondere 0,5 bis 10 mol-% an

wiederkehrenden Einheiten der Formel III



III

enthalten, wobei  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylgruppe oder eine halogensubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und  $\text{R}^5$  eine  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ , eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkyl- oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Haloalkyl substituierte Methylengruppe oder eine entsprechende Oxymethylengruppe darstellen und n einen Wert im Bereich von 0 bis 3 hat. Vorteilhafterweise können diese Gruppen durch Ringöffnung von cyclischen Ethern in die Copolymere eingeführt werden. Bevorzugte cyclische Ether sind solche der Formel IV

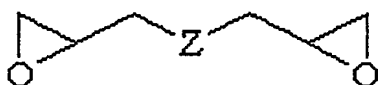


IV

wobei  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^5$  und n die obengenannte Bedeutung haben. Nur beispielsweise seien Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 1,3-Butylenoxid, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxolan und 1,3-Dioxepan als cyclische Ether sowie lineare Oligo- oder Polyformale wie Polydioxolan oder Polydioxepan als Comonomere genannt.

Besonders vorteilhaft sind Copolymere aus 99,5 - 95 Mol-% Trioxan und 0,5 bis 5 mol-% einer der vorgenannten Comonomere.

Ebenfalls geeignet sind Oxymethylenterpolymerisate, die beispielsweise durch Umsetzung von Trioxan, einem der vorstehend beschriebenen cyclischen Ether und mit einem dritten Monomeren, vorzugsweise einer bifunktionellen Verbindung der Formel V



V

wobei Z eine chemische Bindung, -O- oder -ORO- ( $R=C_{1-8}$  bis  $C_8$ -Alkylen oder  $C_2$ - bis  $C_8$ -Cycloalkylen) ist, hergestellt werden.

Bevorzugte Monomere dieser Art sind Ethylendiglycid, Diglycidylether und Diether aus Glycidylen und Formaldehyd, Dioxan oder Trioxan im Molverhältnis 2 : 1 sowie Diether aus 2 mol Glycidylverbindung und 1 mol eines aliphatischen Diols mit 2 bis 8 C-Atomen wie beispielsweise die Diglycidylether von Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Cyclobutan-1,3-diol, 1,2-Propandiol und Cyclohexan-1,4-diol, um nur einige Beispiele zu nennen.

Verfahren zur Herstellung der vorstehend beschriebenen POM-Homo- und Copolymerisate sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben.

Die bevorzugten POM-Copolymere haben Schmelzpunkte von mindestens 150 °C und Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert)  $M_w$  im Bereich von 5 000 bis 200 000, vorzugsweise von 7 000 bis 150 000. Endgruppenstabilisierte POM-Polymerisate, die an den Kettenenden C-C-Bindungen aufweisen, werden besonders bevorzugt. Die eingesetzten POM-Polymere haben im allgemeinen einen Schmelzindex (MVR-Wert 190/2,16) von 1 bis 50  $cm^3/10 \text{ min}$  (ISO 1133).

Als Zusatzstoffe geeignet sind im Allgemeinen alle Zusatzstoffe, die keine ausreichende Anbindung an die Polyacetalmatrix aufweisen. Dies sind meist Zusatzstoffe, die mit Polyacetal eine heterogene Mischung bilden, insbesondere mineralische Füllstoffe, Verstärkungsfasern oder Schlagzähmodifikatoren.

Vorteilhaft sind diese mit einer Schlichte versehen oder wurden oberflächenbehandelt, um die Anbindung zu verbessern.

Dies ist insbesondere bei mineralischen Füllstoffen und Verstärkungsfasern vorteilhaft der Fall. Als mineralische Füllstoffe einsetzbar sind vorteilhaft Kreide,

- 5 Calciumcarbonat, Glaskugeln, hohle Glaskugeln, Talkum, Wollastonit, Lehm, Molybdändisulfid oder Graphit.

Als Verstärkungsfasern eingesetzt werden können vorteilhaft Mineralfasern, Glasfasern, Whiskers, Polymerfasern, Kohlenstofffasern, Aramidfasern, organische Hochmodulfasern, Titanatfasern, insbesondere Kaliumtitanatfasern. Diese Fasern

- 10 können modifiziert oder unmodifiziert sein. Modifiziert sind diese Verstärkungsfasern mit einer Schlichte versehen, oder sie wurden chemisch behandelt, um die Haftung mit dem Kunststoff zu verbessern. Besonders bevorzugt sind Glasfasern. Zur Behandlung von Glasfasern dienen meist organische Silane, insbesondere Aminosilane. Im Einzelnen können beispielsweise als Aminosilane eingesetzt  
15 werden 3-Trimethoxysilylpropylamin, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-(3-trimethoxysilanyl-propyl)-ethan-1,2-diamin, 3-(2-aminoethylamino)propyltrimethoxy-silan, N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1,2-ethandiamin.

Außerdem vorteilhaft verwendbar sind Schichten, die auf Polyurethanen basieren.

- 20 Die Verstärkungsfasern können in den Kunststoff eincompoundiert werden, beispielsweise in einem Extruder oder Knetter. Die Verstärkungsfasern können aber auch vorteilhaft als Endlosfasern in einem hierfür geeigneten Verfahren mit der Polyacetalformmasse imprägniert oder umhüllt und anschließend als Endlosstrang aufgewickelt, verarbeitet oder auf eine gewünschte Granulatlänge zerschnitten  
25 werden, so daß die Faser- und Granulatlängen gleich sind. Ein besonders hierfür geeignetes Verfahren ist beispielsweise das Pultrusionsverfahren.

- Weitere vorteilhafte Zusatzstoffe sind auch Schlagzähmodifikatoren. Durch die Katalysatoren gemäß der Erfindung wird außerdem die Verträglichkeit und die Dispergierfähigkeit der Schlagzähmodifikatoren in der Polymermatrix verbessert,  
30 was in höheren Schlagzähigkeiten resultiert.

Dies geschieht indem "in-situ", also während des Schmelzeknetvorgangs eine Kopplungsreaktionen zwischen dem Polyacetal und verfügbaren Funktionalitäten

des Schlagzähmodifikators katalytisch begünstigt wird und damit sozusagen ein Blockcopolymer entsteht, das als Verträglichkeitsmacher über die Phasengrenzfläche hinweg die thermodynamische Mischbarkeit und damit die Verträglichkeit innerhalb der Mischung verbessert.

5

Schlagzähmodifikatoren werden eingesetzt in Mengen von 5 Gew.-% - 50 Gew.-%, bevorzugt 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 Gew.-% bis 30 Gew.-%.

Als Schlagzähmodifikator einsetzbar sind einzeln oder als Gemisch Polyurethane, zweiphasige Mischungen aus Polybutadien und Styrol/Acrylnitril (ABS), modifizierte Polysiloxane bzw. Silicon-Kautschuke oder Pfropfcopolymer aus einem

kautschukelastischen, einphasigen Kern auf Basis von Polydien und einer harten Pfropfhülle (Kern-Hüllen- bzw. Core-Shell-Struktur). Im letzteren Fall bestehen Schlagzähmodifikatoren aus Partikeln, die überwiegend, vorzugsweise zu mehr als 70 %, eine Kern-Hüllen-Struktur aufweisen. Dabei wird der Kern von einer

15 kautschukelastischen Polymerphase gebildet, auf die die harte Hülle, die auch aus mehreren Schichten bestehen kann, aufgepfropft ist. Der Kern ist bevorzugt einphasig, das heißt, daß der Kern überwiegend, vorzugsweise vollständig, aus der kautschukelastischen Weichphase besteht und nur in geringen Mengen, vorzugsweise keine, Einschlüsse aus harten Polymerbestandteilen der Hülle enthält.

20 Das Pfropfcopolymer besteht meist zu 40 bis 95 Gew.-%, vorteilhaft zu 60 bis 90 Gew.-%, besonders vorteilhaft zu 70 bis 80 Gew.-% aus dem kautschukelastischen Kern. Der Anteil der Hülle (Schalen) beträgt 5 bis 60 Gew.-%, vorteilhaft 10 bis 40 Gew.-%, besonders vorteilhaft 20 bis 30 Gew.-%. Der Kern besteht im Allgemeinen aus Polydienen, wie z. B. Polybutadien oder Polyisopren und kann bis zu 10 Gew.-

25 %, vorteilhaft bis zu 5 Gew.-%, an Comonomer-Einheiten enthalten. Als Comonomer lassen sich vorteilhaft Styrol oder Acrylnitril einsetzen. Das Kernpolymer kann auch vernetzt sein und einen Gelanteil, gemessen in Toluol, von im Allgemeinen größer als 70 % und vorzugsweise größer als 80% besitzen. Als Vernetzer läßt sich zum Beispiel Divinylbenzol einsetzen. Die Hülle der Partikel besteht aus harten

30 Polymeren, welche auf den Kern als Pfropfsubstrat aufgepfropft sind. Dabei kann die Hülle ein- oder mehrschalig, vorteilhaft zweischalig, ausgebildet sein. Bei mehr als einer Hülle bestehen die unterschiedlichen Schichten vorteilhaft aus

unterschiedlichen Polymeren oder Copolymeren. Vorteilhaft ist hierbei die erste Schicht vernetzt. Gegebenenfalls können aber auch die übrigen Schichten vernetzt sein.

- Als Monomere, die zu geeigneten Polymeren der Partikelhülle führen, sind
- 5 beispielsweise ungesättigte Nitrile, Acrylate, Methacrylate, Vinylester, Styrol-derivate geeignet, vorteilhaft sind Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylate und Methacrylate mit einer Alkoholkomponente, die 1 bis 6, bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist, wie zum Beispiel Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, Methylmethacrylate, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat. Als Vinylester vorteilhaft einsetzbar sind außerdem Vinylacetat, Vinyl-ether, N-Vinyl-N-methylacetamid, Vinylpyrrolidon, als Styrol-derivate können beispielsweise Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Vinyltoluol vorteilhaft eingesetzt werden. Zum Aufbau der Hülle können auch Copolymere aus mindestens zwei der
- 15 vorgenannten Monomergruppen und Monomere eingesetzt werden, insbesondere Copolymere der genannten Styrol-derivate mit den übrigen Monomeren. Besonders vorteilhaft sind Copolymere, die aus einer Mischung enthaltend 20 bis 80 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril mit 80 bis 20 Gew.-% der übrigen genannten Monomere, insbesondere Acrylate, Methacrylate und Vinylester, hergestellt werden. Bevorzugt sind außerdem Pfropfpolymerisate, die einen zweisechaligen Hüllenaufbau
- 20 besitzen, wobei die erste Schale aus Polystyrol, die zweite, äußere Schale aus einem Poly(meth)acrylat, welches besonders bevorzugt teilweise vernetzt ist. Als vernetzende Monomere können prinzipiell alle hierfür geeigneten Verbindungen eingesetzt werden wie multifunktionelle Olefine, beispielsweise Divinylbenzol, Ethylenglykoldimethacrylat, Butylenglykoldimethacrylat, oder auch Triallylcyanurat.
- 25 Die Glas-temperaturen der vorstehend beschriebenen Schlagzähmodifikatoren liegen erfindungsgemäß zwischen  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt unterhalb von  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , insbesondere zwischen  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die Herstellung der als Schlagzähmodifikatoren einsetzbaren Pfropfcopolymeren mit Kern-Hülle-Struktur ist bekannt und kann durch Einstufenpolymerisation im Falle einer einschaligen Hülle
- 30 oder durch Mehrstufenpolymerisation im Falle einer mehrschaligen Hülle erfolgen, wie zum Beispiel in der Patentschrift US 3985704 beschrieben, worauf Bezug

genommen wird. Die Pfcopolymerisation wird mittels wasserlöslicher Initiatoren oder mittels aktivierter Initiatorsysteme, deren eine Komponente zumindest wasserlöslich ist durchgeführt, wie zum Beispiel beschrieben in C.B. Bucknall, „Toughened Plastics“, Seite 98, Applied Science Publisher LTD, 1977 (London ). Bei  
 5 der ein-oder mehrstufigen Pfcopolymerisation geht man von einem Polydien aus, das vorzugsweise in Form eines wäßrigen Latex mit definierter mittlerer Teilchengröße, besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 5 µm vorliegt und welches ganz besonders bevorzugt partiell vernetzt ist.

Zur Herstellung polymerisiert man das Monomer oder das Monomergemisch in Gegenwart des Polydiens, wobei der überwiegende Teil der Monomeren auf die Polydienpartikel aufgepfropft wird. Die Menge an Polydien beträgt im Allgemeinen 40 bis 95 Gew.-% und die Menge des Monomeren oder Monomergemisches 5 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge. Die erreichte Pfcopausbeute bewegt sich zwischen 60 und 95 %, vorzugsweise zwischen 80 und 90 %. Die  
 15 Pfcopolymerisation wird in Lösung oder Emulsion, bevorzugt in wäßriger Dispersion durchgeführt. Hierzu wird der feinteilige Polydienlatex unter Zusatz der üblichen Polymerisationshilfsstoffe wie Emulgier- bzw. Suspendierhilfsmittel, Radikalinitiatoren, Regler etc. vorgelegt, das Monomere oder die Monomermischung zugegeben und bei Temperaturen zwischen 30 und 95°C, vorzugsweise 50 bis 80  
 20 °C polymerisiert. Im Falle einer Einstufenreaktion ist der Initiator wasserlöslich, als Initiatoren lassen sich beispielsweise wasserlösliche Peroxide, Perkarbonate oder Perborate einsetzen. Bei einem Mehrkomponenten-Initiatorsystem (Redoxsystem) muß zumindest eine Komponente wasserlöslich sein. Als Beispiel für Emulgatoren, auch Dispergatoren genannt, lassen sich aliphatische und aromatische Sulfate,  
 25 Sulfonate, Salze von Carbonsäuren, wie zum Beispiel Dresinate, verwenden. Die hierfür geeigneten Verbindungen sind dem Fachmann allgemein bekannt.

Bei einer Mehrstufenreaktion erfolgt die Pfcopolymerisation und die Aufarbeitung im Allgemeinen wie in US 3985704 beschrieben. Zur Ausbildung einer mehrschaligen Hülle wird zunächst ein Monomer oder eine Monomermischung,  
 30 beispielsweise Styrol, auf das Kernpolymer, beispielsweise Butadien-Styrol-Copolymer, aufgepfropft und danach ein anderes Monomer oder

Monomerengemisch eingesetzt, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Vernetzers.

Die mittlere Teilchengröße der Partikel beträgt zweckmäßigerweise 0.1 bis 5  $\mu\text{m}$ .

- Als Schlagzähmodifikatoren einsetzbare Ppropfcopolymere sind auch Materialien verwendbar, bei der der Kern überwiegend oder vollständig aus vorzugsweise
- 5 teilvernetzten Polyacrylsäureestern oder Polymethacrylsäureestern besteht, deren Alkoholkomponente 1 bis 15 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthält. Als Comonomere kommen olefinische Monomere in Frage, vorteilhaft Butadien, Cyclooctadien, Vinylether und Halogenalkylacrylate. Der Gelanteil, gemessen in Toluol, beträgt bevorzugt mindestens 50%, besonders bevorzugt mindestens 70%. Für die Ppropfhülle können die oben beschriebenen Monomeren und Monomerengemische eingesetzt werden. Auch die Teilchengrößen liegen im gleichen Bereich. Ppropfpolymeren auf Basis von Polyacrylsäureestern und Polymethacrylsäureestern sind zum Beispiel beschrieben in DE 1964156, DE 2116653, EP 50265, EP 60601 und EP 64207, worauf Bezug genommen wird. Der
- 15 Kern des Ppropfpolymeren kann auch vollständig oder teilweise aus einem Silikonkautschuk und/oder unvernetzten Organopolysiloxanen bestehen. Auf diesen Kern, der vorzugsweise ppropfaktive funktionelle Gruppen enthält, können die weiter oben beschriebenen Monomere und/oder Monomergemische aufgeppropft werden. Diese Materialien sind beispielsweise in DE 2659357 beschrieben, worauf Bezug
- 20 genommen wird. Die Schlagzähmodifikatoren enthält vorzugsweise, insbesondere wenn der Kern des Ppropfpolymeren aus teilvernetzten Polyacrylsäureestern oder Polymethacrylsäureestern besteht, ein Verdünnungsmittel. Das Verdünnungsmittel ist eine niedrig schmelzende, vorteilhaft polymere Substanz, die in der Schmelze mit den als Schlagzähmodifikator eingesetzten Ppropfpolymeren gut mischbar ist.
- 25 Besonders vorteilhaft ist der Einsatz dieses Verdünnungsmittels, wenn die Ppropfpolymeren so stark vernetzt sind, daß diese sich nicht mehr im Verdünnungsmittel lösen, sich ein Zweiphasensystem bildet und die Grenzflächenspannung eine feine Verteilung der Ppropfpolymeren im Verdünnungsmittel zuläßt. Bevorzugt befindet sich das Ppropfpolymer überwiegend
- 30 im Randbereich des Zweiphasensystems. Bei zunehmender Menge an Ppropfpolymer findet sich dieses auch zunehmend im Kern und mit weiter

zunehmender Menge des Ppropfpolymers auch außerhalb des Zweiphasensystems im Matrixpolymeren, dem Polyacetalhomo- oder Copolymeren. Ganz besonders vorteilhaft ist eine gleichmäßige Verteilung des Zweiphasensystems und des Ppropfpolymers in dem Polyacetalhomo- oder Copolymeren, insbesondere wenn sich das Ppropfpolymer überwiegend am Rand des Zweiphasensystems befindet. Der Schmelzpunkt des Verdünnungsmittels sollte kleiner 250°C, bevorzugt 180 bis 210°C betragen. Die Menge des Verdünnungsmittels liegt bei 10 bis 95%, vorteilhaft bei 30 bis 70%, besonders vorteilhaft bei 40 bis 60%, bezogen auf die Summe aus Ppropfpolymer und Verdünnungsmittel. Ganz besonders vorteilhaft einsetzbar als Verdünnungsmittel sind Polyurethane, segmentierte Copolyester und Ethylen-Vinylacetat-Copolymere. Weitere geeignete Verdünnungsmittel sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben in DE 2818240 und DE 2523991, worauf Bezug genommen wird. Das Verdünnungsmittel kann vorteilhaft vor der Zugabe zum Polyacetalhomo- oder Copolymer mit dem Ppropfpolymer gemischt werden.

Als Schlagzähkomponente, Schlagzähmodifikatoren, sind außerdem Polyurethane, vorzugsweise thermoplastische Polyurethane einsetzbar. Bei den erfindungsgemäß einsetzbaren Polyurethanen handelt es sich um bekannte Produkte, die beispielsweise in DE 1193240, DE 2051028 und im Kunststoff-Taschenbuch, (Saechtling, 27. Ausgabe, Hanser Verlag 1998) auf den Seiten 523 bis 542 beschrieben sind, worauf Bezug genommen wird. Sie werden in bekannter Weise durch Polyaddition aus Polyisocyanaten, insbesondere Diisocyanaten, Polyester, Polyethern, Polyesteramiden, Polyacetalen oder anderen geeigneten Hydroxy- bzw. Aminoverbindungen, wie beispielsweise hydroxyliertem Polybutadien, oder Mischungen aus den vorgenannten Verbindungen hergestellt. Gegebenenfalls werden auch Kettenverlängerer wie niedermolekulare Polyole, insbesondere Diole, Polyamine, insbesondere Diamine oder Wasser eingesetzt.

Geeignete Diisocyanate sind beispielsweise Diisocyanate der allgemeinen Formel I



wobei R ein zweiwertiger, geradkettiger oder verzweigter aliphatischer Rest mit 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 12 Kohlenstoffatomen oder ein zweiwertiger



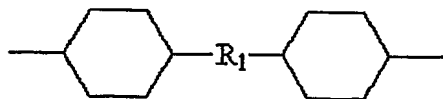
cycloaliphatischer Rest mit 4 bis 20, vorzugsweise 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder ein zweiwertiger, substituierter oder unsubstituierter aromatischer Rest mit 6 bis 25, vorzugsweise 6 bis 15 Kohlenstoffatomen ist.

- 5 Als zweiwertiger, geradkettiger oder verzweigter aliphatischer Rest mit 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 12 Kohlenstoffatomen oder ein zweiwertiger, cycloaliphatischer Rest mit 4 bis 20, vorzugsweise 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder ein zweiwertiger, substituierter oder unsubstituierter aromatischer Rest mit 6 bis 25, vorzugsweise 6 bis 15 Kohlenstoffatomen ist.

Als zweiwertiger aliphatischer Rest kommt zum Beispiel der Alkylidenrest  $-(CH_2)_n-$  mit  $n = 2$  bis 12 in Frage, wie Ethyliden-, Propyliden-, Pentamethylen-, Hexamethylenrest und dergleichen oder der 2-Methylpentamethylen-, der 2,2,4-Trimethyl-hexamethylen- oder der 2,4,4-Trimethylhexamethylenrest. Diisocyanate diesen Typs, die besonders bevorzugt werden, sind das Hexamethylen-diisocyanat, sowie 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylen-diisocyanat.

- 15 Wenn R in obiger Formel I einen cycloaliphatischen Rest bedeutet, so ist dies bevorzugt der unsubstituierte oder substituierte Cyclohexanrest. Beispiele für Diisocyanate dieses Typs sind 1,2- oder 1,4-Di-(iso-cyanatomethyl)-cyclohexan oder Isophorondiisocyanat.

R kann in obiger Formel I auch eine Kombination von zweiwertigen offenkettigen aliphatischen und cycloaliphatischen Resten darstellen und beispielsweise die Bedeutung



- haben, worin  $R_1$  einen gesättigten, geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet. Die beiden
- 25 Ringe stehen hier vorzugsweise für das unsubstituierte Cyclohexan, während  $R_1$  vorzugsweise die Methylen-, Ethylen-, Methylmethylen- oder Dimethylmethylen-Gruppe bedeutet.

Falls R einen offenkettigen zweiwertigen Rest darstellt, so steht er vorzugsweise für einen unverzweigten Alkylidenrest  $-(CH_2)_n-$  mit  $n=2$  bis 12. Beispiele hierfür sind der Ethyliden-, Propyliden-, Pentamethylen- und der Hexamethylenrest sowie der 2-Methylpentamethylen-, der 2,2,4-Trimethyl-hexamethylen- oder der 2,4,4-

- 5 Trimethylhexamethylenrest. Diisocyanate dieses Typs, die besonders bevorzugt werden, sind das Hexamethylen-diisocyanat sowie 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat.

Wenn R in der obigen Formel I einen zweiwertigen aromatischen Rest darstellt, so ist dies bevorzugt der Toluol-, Diphenylmethan-, Phenylen- oder Naphthalinrest.

- Beispiele für entsprechende Diisocyanate sind: 2,4-Toluoldiisocyanat, 2,6-Toluoldiisocyanat, Diphenyl-methan-4,4'-diisocyanat, 3,3'-Dimethyldiphenylmethan-4,4'-diisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenylen-diisocyanat (3,3'-Bitoluol-4,4'-diisocyanat), m-Phenylen-diisocyanat, p-Phenylen-diisocyanat, o-Phenylen-diisocyanat, Chlorphenylen-2,4-toluoldiisocyanat, 3,3'-Dichlordiphenyl-4,4'-diisocyanat, 4-Chlor-1,3-phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthalindiisocyanat und 1,4-Naphthalindiisocyanat.
- 15

Wenn R in obiger Formel I einen cycloaliphatischen Rest bedeutet, so ist dies bevorzugt der unsubstituierte oder substituierte Cyclohexanrest. Beispiele für Diisocyanate dieses Typs sind 1,2- oder 1,4-Di-(iso-cyanatomethyl)-cyclohexan oder Isophorondiisocyanat.

20

Die Diisocyanate der Formel I können auch in oligomerer, beispielsweise in dimerer oder trimerer Form zum Einsatz kommen. Anstelle der Polyisocyanate können auch in bekannter Weise blockierte Polyisocyanate verwendet werden, die man aus den genannten Isocyanaten z.B. Umsetzung mit Phenol oder Caprolactam erhält.

- 25 Als aliphatische Polyhydroxylverbindungen kommen Polyether, wie Polyethylenglykolether, Polypropylenglykolether, und Polybutylenglykolether, Poly-1,4-butandiolether oder Mischpolyether aus Ethylenoxid und Propylenoxid in Betracht. Außerdem können für diesen Zweck Polyesteramide, Polyacetale und vorzugsweise aliphatische Polyester eingesetzt werden, wobei alle diese
- 30 Verbindungen freie OH-Endgruppen besitzen.

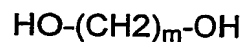
Bei den vorzugsweise verwendeten aliphatischen Polyestern handelt es sich im Wesentlichen um unvernetzte Polyester mit Molekulargewichten von 500 bis 10000, vorzugsweise von 500 bis 5000. Hinsichtlich der Säurekomponente leiten sie sich von unverzweigten und/oder verzweigten aliphatischen Dicarbonsäuren ab, wie z.B.

5 Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel



mit  $n = 0$  bis 20, vorzugsweise 4 bis 10, insbesondere Adipinsäure und Sebazinsäure. Auch cycloaliphatische Dicarbonsäuren, wie Cyclohexandicarbonsäuren sowie Gemische mit den obigen aliphatischen Dicarbonsäuren können für diesen Zweck eingesetzt werden.

Als Alkoholkomponente für diese Polyester kommen vor allem unverzweigte oder verzweigte aliphatische primäre Dirole, wie z.B. Dirole der allgemeinen Formel



15 in Betracht, in der  $m=2$  bis 12, vorzugsweise 2 bis 6 bedeutet. Genannt seien hier insbesondere 1,4-Bitandiol, 1,6-Hexandiol und 2,2,-Dimethylpropandiol-1,3 sowie Diethylenglykol. Auch cycloaliphatische Dirole, wie Bis-hydroxymethyl-cyclohexan, oder Gemische mit den aliphatischen Diolen sind hierfür geeignet.

20 Die Polyester können aus jeweils einer Dicarbonsäure und einem Diol, aber auch, wie erwähnt, aus Gemischen mehrerer Dicarbonsäuren und/oder mehreren Diolen hergestellt werden.

Als Kettenverlängerer bei der Herstellung der Polyurethane sind vor allem niedermolekulare Polyole, insbesondere Dirole sowie Polyamine, insbesondere Diamine oder auch Wasser in Betracht zu ziehen.

25 Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyurethane sind vorzugsweise thermoplastisch und damit vorzugsweise im wesentlichen unvernetzt, das heißt wiederholt ohne nennenswerte Zersetzungerscheinungen schmelzbar. Ihre reduzierten spezifischen Viskositäten, gemessen bei 30°C in Dimethylformamid, liegen in der Regel bei 0,5

bis 3 dl/g, vorzugsweise bei 1-2 dl/g. Die Werte für die Reißdehnungen betragen zweckmäßigerweise 800 bis 1500 %, vorzugsweise 1000 bis 1500 %, während die Shore-Härte A bei höchstens 90, vorteilhaft nicht über 81, vorzugsweise zwischen 50 und 85, besonders bevorzugt zwischen 60 und 80, insbesondere zwischen 65 und 80 und die Glastemperaturen zumeist nicht höher als 0°C, vorteilhaft nicht höher als -10°C, besonders vorteilhaft nicht höher als -20°C liegen.

Die Polyacetal-Formmasse gemäß der Erfindung kann optional weitere Additive in Mengen von meist bis zu 40 Gew.-% einzeln oder als Gemisch enthalten. Einsetzbar sind beispielsweise Formaldehydfänger, tribologische Hilfsmittel, sterisch gehinderte Phenolverbindungen, Benzotriazolderivate und Benzophenonderivate, Lichtstabilisatoren, Ruße wie zum Beispiel Leitfähigkeitsruße, Säurefänger, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Haftvermittler, Entformungshilfen, Stoffe zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit, Antistatika, Nukleierungsmittel wie Polyoxymethylen-Terpolymere oder Talk, Farbmittel wie anorganische Pigmente, zum Beispiel Titandioxid, Ultramarinblau, Kobaltblau oder organische Pigmente und Farben wie Phthalocyanine, Anthrachinone, Gleitmittel wie Seifen und Ester, Stearylstearat, Montansäureester, teilverseifte Montansäureester, Stearinsäuren, polare und/oder unpolare Polyethylenwachse, Poly- $\alpha$ -Olefin-Oligomere, Silikonöle, Polyalkylenglykole und Perfluoralkylether, Polytetrafluorethylen, ultrahochmolekulares Polyethylen, Paraffine fest und flüssig, Stearinsäuren und thermoplastische oder duroplastische Kunststoffadditive, Elastomere und weitere Polymere wie EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk), EPM (Ethylen-Propylen-Kautschuke), Polyesterelastomere, Polymethylmethacrylat, Polyethylen, Polystyrol, Ethylen-Glycidylmethacrylat-Copolymere, (E/GMA), Ethylen-Glycidylmethacrylat-Methylacrylat-Terpolymere (E/GMA/MA), Copolymere des Ethylens mit (Meth)acrylsäureestern und (Meth)acrylamiden.

Als Formaldehydfänger können vorteilhaft eingesetzt werden 0.01 – 1.0 Gew.-%, bevorzugt 0.03 – 0.3 Gew.-%, eines zyklischen Stabilisators, der mindestens ein Stickstoffatom in Ring enthält. Beispiele sind Pyrrolidin, Piperidin, Pyrrol, Pyridin,

Purin, Indol, Carbazol, Tryptophan, Oxazol, Imidazol, Thiazol, Picolin, Lutidin, Collidin, Chinolin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin und ihre Derivate. Vorteilhaft sind heterocyclische Verbindungen mit mindestens einem Stickstoffatom als Heteroatom, welches entweder mit einem aminosubstituierten Kohlenstoffatom oder einer

5 Carbonylgruppe benachbart ist, wie zum Beispiel Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Pyrrolidon, Aminopyridin und davon abgeleitete Verbindungen. Vorteilhafte Verbindungen dieser Gattung sind Aminopyridin und davon abgeleitete Verbindungen. Geeignet sind prinzipiell alle Aminopyridine, wie zum Beispiel Melamin, 2,6-Diaminopyridin, substituierte und dimere Aminopyridine sowie

10 Pyrrolidon und davon abgeleitete Verbindungen und aus diesen Verbindungen hergestellte Mischungen. Beispiele für geeignete Pyrrolidone sind zum Beispiel Imidazolidinon und davon abgeleitete Verbindungen, wie zum Beispiel Hydantoin, dessen Derivate besonders vorteilhaft sind, insbesondere vorteilhaft sind von diesen Verbindungen Allantoin und seine Derivate. Besonders vorteilhaft sind weiter

15 Triamino-1,3,5-Triazin (Melamin) und seine Derivate, wie zum Beispiel Melamin-Formaldehydkondensate und Methylolmelamin. Ganz besonders bevorzugt sind Melamin, Methylolmelamin, Melamin-Formaldehydkondensate und Allantoin. Die zyklischen Stabilisatoren, die mindestens ein Stickstoffatom im Ring enthalten, können einzeln oder in Kombination verwendet werden.

20 Weiter vorteilhaft als Formaldehydfänger eingesetzt werden können 0.001-0.5 Gew.-% eines Metallsalzes einer Carbonsäure. Vorteilhaft sind Salze von Fettsäuren, insbesondere Salze von höheren Fettsäuren mit 10 – 32 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 14– 32 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt sind Salze der

25 Montansäuren und Stearinsäure. Bevorzugte Metalle sind solche, die als ein- oder zweiwertige Ionen vorkommen, z.B. Alkali- und Erdalkalimetalle, insbesondere Erdalkalimetalle. Besonders bevorzugt sind Magnesium und Calcium, zum Beispiel Calciumstearat. Ganz besonders bevorzugt ist Magnesiumstearat.

Formaldehydfänger können einzeln oder als Mischungen eingesetzt werden.

Die sterisch gehinderte Phenolverbindung kann in Mengen von 0.0 bis 2.0 Gew. %, bevorzugt 0.1 bis 1.0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.2 bis 1.0 Gew.-%, eingesetzt werden. Beispiele solcher Verbindungen sind Pentaerithrityl-tetrakis -[3-(3,5-di-  
30 tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] (Irganox 1010, Firma Ciba Geigy),

Triethylenglykol-bis-[3-(3-tert.butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-propionat] (Irganox 245, Firma Ciba Geigy), 3,3'-bis[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionohydrazid] (Irganox MD 1024, Fa. Ciba Geigy), Hexamethylenglykol-bis-[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] (Irganox 259, Firma Ciba Geigy), 3,5-di-tert.butyl-4-hydroxytoluol (Lowinox BHT, Firma Great Lakes). Bevorzugt sind Irganox 1010 und vor allem Irganox 245.

Stabilisatoren aus der Gruppe der Benzotriazolderivate oder Benzophenonderivate oder aromatischen Benzoatderivate können in einer Menge von 0.0 – 1.0 Gew. %, bevorzugt 0.0 – 0.8 Gew. % enthalten sein. Bevorzugt ist 2-[2'-Hydroxy-3',5'-bis(1,1-dimethylbenzyl)phenyl]-benzotriazol, das als Tinuvin 234 (Firma Ciba Geigy) im Handel erhältlich ist.

Als Lichtstabilisator können beispielsweise 0.0 – 0.8 Gew. %, bevorzugt 0.0 – 0.5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0.4 Gew.-% eines sterisch gehinderten Amins zur Lichtstabilisierung (HALS) in der erfindungsgemäßen Formmasse enthalten sein. Bevorzugt sind 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl-Verbindungen, z.B. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-sebazat (Tinuvin 770, Firma Ciba Geigy) oder das Polymer aus Bernsteinsäuredimethylester und 1-(2-Hydroxyethyl)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidin (Tinuvin 622, Firma Ciba Geigy).

Die erfindungsgemäßen Polyoxymethylen-Formmassen können mit den üblichen und bekannten Mischverfahren wie Granulieren, Extrusion, Kneten etc. hergestellt werden. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Formmassen hergestellt, indem Polyoxymethylen Polymer mit Zusatzstoffen und Stabilisatoren vermischt und die Mischung anschließend granuliert wird.

Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich durch sehr gute mechanische Eigenschaften, insbesondere Festigkeit, Schlagzähigkeit, Bruchdehnung und Bindehaftfestigkeit aus. Dabei verbessert sich die chemische Anbindung und damit die Verträglichkeit der Zusatzstoffe mit dem Polyacetal. Weiter zeichnen sich die erfindungsgemäßen Formmassen durch eine geringe Schädigung bzw. Zersetzung des Polyacetal, geringere Formaldehydemissionen und eine verbesserte

Beständigkeit gegenüber Medien aus.

Bei der Verstärkung mit Glasfasern kann durch die verbesserte Anbindung auch der Einsatz verschiedener Fasertypen mit unterschiedlichen Schlichte- und

Haftvermittleradditiven zu sehr guten mechanischen Eigenschaften führen, die bei

- 5 Verwendung von borhaltigen Haftvermittlern nicht zugänglich wären. Die Vorteile der Erfindung liegen insbesondere in der geringen Zersetzung des Polyacetals, der höheren Beständigkeit und Alterungsbeständigkeit, einer geringen Formaldehydemission, hohen Festigkeit, Schlagzähigkeit, Bruchdehnung und Bindenahtfestigkeit, besseren Beständigkeit bei Medienkontakt und der Wirkung des
- 10 Katalysators unabhängig von der Fasertyp / Schlichte: -

### Beispiele

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung für den Fachmann illustrieren und

- 15 weitere vorteilhafte Ausführungen offenbaren, ohne jedoch den Schutzzumfang einzuschränken.

Als Basismaterial wurde das Polyoxymethylen-Copolymer Hostaform 13021 von Ticona eingesetzt. Als weitere Hilfsstoffe wurden 1,41 Gew.-% einer Mischung enthaltend Melamin, Nukleierungsmittel und Antioxidans eingesetzt.

- 20 Als Zusatzstoffe wurden Glasfasern verwendet. Als Glasfaser wurde die Glasfaser NEG T-651H 11µm (Hersteller: Nippon Electric Glass Co., Ltd., Osaka, Japan.) verwendet.

Die Versuche 1 bis 4 sind Vergleichsbeispiele. Die Beispiele gemäß der Erfindung sind 5 bis 19. In Versuch 1 wurde kein Katalysator eingesetzt. In den Versuchen 2

- 25 bis 4 wurde Borsäure eingesetzt. In den Versuchen 5 bis 8 wurde Ethyltriphenylphosphoniumbromid, in den Versuchen 9 und 10 Tetraphenylphosphoniumbromid, in den Versuchen 11 und 12 Tetrabutylphosphoniumbromid, in den Versuchen 13 und 14 Triphenylphosphan, in den Versuchen 15 und 16 Stearyltributylphosphoniumbromid und in den Versuchen 17 bis 19 wurde Tetra-n-butyltitanat(IV) als Katalysator verwendet.
- 30

Die Mengen in der Tabelle sind in Gew.-% angegeben, Zugfestigkeit und Zug-Elastizitätsmodul in MPa, Bruchdehnung in %, Schlagzähigkeiten in kJ/m<sup>2</sup>, TS- und H<sub>0</sub>-Werte werden in % angegeben, KS240 in %/h (Prozent pro Stunde).

Die Bestandteile wurden zusammen mit Glasfasern vermengt und anschließend auf einem Extruder (Doppelschneckenextruder ZSK 25MC, Werner & Pfleiderer, Deutschland) bei 190°C Gehäusetemperatur extrudiert und granuliert.

Prüfkörperherstellung: Das Polyacetalgranulat wurde durch Spritzguss zu

- 5 Normprüfkörpern verarbeitet und entsprechend den nachfolgend aufgeführten Methoden charakterisiert: Zugfestigkeit, Bruchdehnung, Zug-E-Modul wurden nach ISO 527 im Zugversuch ermittelt. Charpy Schlagzähigkeit wurde nach ISO 179-1/eU für ungekerbte Prüfkörper bzw. nach ISO 176-1/eA für eingekerbte Prüfkörper im Schlagzugversuch ermittelt.
- 10 Die Werte für den Gewichtsverlust bei 240°C (Thermowaage (KS 240 )) werden durch Erhitzen einer Probe für 25 bis 60 Minuten auf 240°C unter Stickstoffatmosphäre auf einer Thermowaage bestimmt. Es wird der Gewichtsverlust in Milligramm pro Zeit erhalten. Der Gewichtsverlust wird in Prozent pro Stunde angegeben.
- 15 Die Werte für den 155°C Formaldehyd-Abbau werden durch Erhitzen einer Probe auf 155°C bestimmt. Dabei wird die Formaldehyd-Emission aus dem Polyacetal ermittelt, indem der Formaldehyd mit Inertgas aus dem Probenraum ausgetragen wird. Das Formaldehyd-beladene Inertgas perlt durch eine Natriumsulfitlösung. Dabei reagiert Formaldehyd mit Natriumsulfit unter Freisetzung von Natronlauge.
- 20  $(\text{CH}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{CH}_2(\text{NaSO}_3)\text{OH})$ . Die entstandene Lauge wird mit Säure titriert.
- Die thermische Stabilität der Polyacetalschmelze wird dadurch bestimmt, dass die Probe für 2 Stunden auf 230°C unter Luft erhitzt wird. Der Gewichtsverlust wird in Prozent vom Ausgangsgewicht angegeben.
- 25 Die Tabellen 1 bis 3 enthalten die Zusammensetzungen der Formmassen und die entsprechenden Prüfergebnisse.
- Durch den Einsatz der Katalysatoren konnten die mechanischen Kennwerte, wie die Zugfestigkeit, die Bruchdehnung und noch signifikanter die schlagmechanischen Eigenschaften, insbesondere die Schlagzähigkeit, noch deutlicher die
- 30 Kerbschlagzähigkeit verbessert werden. Daneben zeichnen sich die verwendeten Katalysatoren durch eine geringe thermische Schädigung des Polyacetals (hohe thermische Stabilität) aus.



Insbesondere Beispiel 6 mit 0,005 Gew.-% Ethyltriphenylphosphoniumbromid zeichnet sich durch sehr gute mechanische Eigenschaften bei gleichzeitig sehr niedriger Schädigung des Polyacetals und niedrigen Formaldehyd-Emissionen (155°C Formaldehyd-Abbauwert) aus.

- 5 Noch niedrigere Zersetzungsneigung auf das Polyacetal und höhere Beständigkeit weist Beispiel 19 auf. Hier ist insbesondere die gleichzeitige Wirkung auf Zugfestigkeit und Steifigkeit signifikant.

Im Vergleich zu Borsäure sind höhere Zugfestigkeiten, Bruchdehnungen, Schlagzähigkeiten und Kerbschlagzähigkeiten bei niedrigerem Schädigungsgrad des

- 10 Polyacetals zugänglich, wie in Beispiel 6 zu sehen.

Tabelle 1

Bestandteil / Eigenschaften	Einheit	1	2	3	4	5	6	7
Polyoxymethylene-Copolymer	Gew.-%	72,5900	72,5400	72,5600	72,5800	72,5600	72,5850	72,5890
Zusatzstoffe	Gew.-%	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41
Glasfaser	Gew.-%	26	26	26	26	26	26	26
Borsäure	Gew.-%	-	0,05	0,03	0,01			
P(Ph)3EIBr	Gew.-%	-				0,03	0,005	0,001
P(Ph)4Br								
P(Bu)4Br								
Stearyltributylphosphoniumbromid								
P(Ph)3								
n-Butyl titanat (IV)	Gew.-%							
MVR 190/2, 16	ml/10min	3,0	4,1	3,8	4,0	4,9	3,8	3,5
Zug-E-Modul	MPa	9320	9423	9599	9150	9181	9421	9495
Zugfestigkeit	MPa	130	145	147	142	150	150	144
Bruchdehnung	%	2,4	2,8	2,8	2,9	3,0	3,1	2,8
Schlagzähigkeit (Charpy, 23°C)	kJ/m²	48	59	60	62	61	69	62
Kerbschlagzähigkeit (Charpy, 23°C)	kJ/m²	6,5	9,0	9,3	9,1	9,7	11,1	9,7
Thermische Stabilität (230°C)	%	1,4	7,3	4,9	3,5	5,9	2,1	2,0
KS 240: Thermowaage	%/h	0,11	1,08	0,74	0,57	1,59		
155°C, Formaldehyd-Abbauwert	ppm/h	0	72	17	15	90	9	5

Tabelle 2

Bestandteil / Eigenschaften	Einheit	8	9	10	11	12	13	14
Polyoxymethylene-Copolymer	Gew.-%	72,5893	72,5600	72,5850	72,5600	72,5850	72,5600	72,5850
Zusatzstoffe	Gew.-%	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41
Glasfaser	Gew.-%	26	26	26	26	26	26	26
Borsäure	Gew.-%							
P(Ph)3EtBr	Gew.-%	0,0007						
P(Ph)4Br			0,03	0,005				
P(Bu)4Br					0,03	0,005		
Stearyltributylphosphoniumbromid								
P(Ph)3							0,03	0,005
n-Butyllitanat (IV)	Gew.-%							
MVR 190/2,16	ml/10min	3,4	3,6	3,4	3,3	3,6	3,3	3,1
Zug-E-Modul	MPa	9603	9536	6510	9631	9632	9611	9498
Zugfestigkeit	MPa	141	148	143	151	151	144	144
Bruchdehnung	%	2,7	2,9	2,7	2,9	2,9	2,7	2,8
Schlagzähigkeit (Charpy, 23°C)	kJ/m²	58	65	56	64	66	60	60
Kerbschlagzähigkeit (Charpy, 23°C)	kJ/m²	8,9	10,5	9,2	10,7	10,8	9,3	9,1
Thermische Stabilität (230°C)	%	1,9	2,2	2,2	5,2	2,2	1,8	1,8
KS 240: Thermowaage	%/h							
155°C, Formaldehyd-Abbauwert	ppm/h	5	15	10	14	18	4	4

Tabelle 3

Bestandteil / Eigenschaften	Einheit	15	16	17	18	19
Polyoxymethylene-Copolymer	Gew.-%	72,5600	72,5850	72,0900	72,4900	72,5850
Zusatzstoffe	Gew.-%	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41
Glasfaser	Gew.-%	26	26	26	26	26
Borsäure	Gew.-%					
P(Ph)3EiBr	Gew.-%					
P(Ph)4Br						
P(Bu)4Br						
Stearyltributylphosphoniumbromid		0,03	0,005			
P(Ph)3						
n-Butyltitanat (IV)	Gew.-%			0,500	0,100	0,005
MVR 190/2,16	ml/10min	3,5	3,4	3,8	3,7	3,0
Zug-E-Modul	MPa	9514	9576	9353	12479	10079
Zugfestigkeit	MPa	144	141	83	150	143
Bruchdehnung	%	2,7	2,6	1,5	2,0	2,6
Schlagzähigkeit (Charpy, 23°C)	kJ/m²	60	55	22	46	58
Kerbschlagzähigkeit (Charpy, 23°C)	kJ/m²	9,7	9,0	5,3	7,1	8,8
Thermische Stabilität (230°C)	%	2,8	1,7	2,3	1,3	1,8
KS 240: Thermowaage	%/h			0,14	0,17	0,13
155°C, Formaldehyd-Abbauwert	ppm/h	1	0	3	5	0

# Patentansprüche

1. Polyacetal-Formmasse enthaltend 0,00001 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% eines Katalysators, der eine chemische Reaktion zwischen dem Polyacetal-  
 5 Matrixpolymeren und der Oberfläche des Zusatzstoffes katalysiert, und wobei der Katalysator das Element Bor nicht enthält und keine Brönsted-Säure ist.
2. Polyacetal-Formmasse nach Anspruch 1, enthaltend 20 Gew.-% - 99 Gew.-% eines Polyacetalhomo- oder Copolymeren; 0,1 Gew.-% - 80 Gew.-% eines Zusatzstoffes, 0,00001 Gew.-% - 0,5 Gew.-% eines Katalysators, wobei der  
 10 Katalysator das Element Bor nicht enthält und keine Brönsted-Säure ist.
3. Polyacetal-Formmasse nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, wobei der Katalysator eine Lewis-Säure ist.
4. Polyacetal-Formmasse nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, wobei der Katalysator mindestens ein Titanat, Zirconat, Phosphoniumsalz,  
 15 Phosphan, quartäres Ammoniumsalz, Sulfoniumsalz, enthält.
5. Polyacetal-Formmasse nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, wobei als Zusatzstoff mineralische Füllstoffe, Verstärkungsfasern, Schlagzähmodifikator, einzeln oder als Mischung, enthalten ist.
6. Polyacetal Formmasse nach Anspruch 5, wobei als Schlagzähmodifikator  
 20 Polyurethane, zweiphasige Mischungen aus Polybutadien und Styrol/Acrylnitril (ABS), modifizierte Polysiloxane, Silicon-Kautschuke, Pfropfcopolymere aus einem kautschukelastischen, einphasigen Kern auf Basis von Polydien und einer harten Pfropfhülle (Kern-Hüllen- bzw. Core-Shell-Struktur), einzeln oder als Gemisch enthalten ist.
7. Polyacetal-Formmasse nach Anspruch 5, wobei als Verstärkungsfaser  
 25 Mineralfasern, Glasfasern, Whiskers, Polymerfasern, Kohlenstofffasern, Aramidfasern, organische Hochmodulfasern, Titanatfasern, Kaliumtitanatfasern, einzeln oder als Mischung enthalten ist.
8. Polyacetal-Formmasse nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, wobei als Katalysator Ethyltriphenylphosphoniumbromid,  
 30 Tetraphenylphosphoniumbromid, Tetrabutylphosphoniumbromid, Stearyltributylphosphoniumbromid, Triphenylphosphan, n-Butyltitanat, einzeln oder als Mischung enthalten ist.

9. Polyacetal-Formmasse nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche, wobei der Zusatzstoff chemisch behandelt wurde um die Haftung mit dem Kunststoff zu verbessern, vorteilhaft mit mindestens einem organischen Silan, insbesondere mindestens einem Aminosilan, im Einzelnen mit 3-
- 5 Trimethoxysilylpropylamin, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-(3-trimethoxysilanyl-propyl)-ethan-1,2-diamin, 3-(2-aminoethylamino) propyltrimethoxy-silan, N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1,2-ethandiamin oder einer Mischung daraus, und/oder wobei der Zusatzstoff mit einer Schlichte versehen ist, die auf Polyurethan basiert.
- 10 10. Ein geformter Gegenstand, erhältlich aus einer Polyacetal-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9.

## **Zusammenfassung**

### **Polyoxymethylen-Formmasse**

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polyacetal-Formmasse enthaltend 0,00001 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% einer Substanz, die eine chemische Reaktion zwischen dem Polyacetal-Matrixpolymeren und der Oberfläche des Zusatzstoffes katalysiert, die das Element Bor nicht enthält und keine Brönsted-Säure ist. Die Formmassen gemäß der Erfindung weisen verbesserte mechanische Eigenschaften und eine
- 10 geringe Formaldehydemission auf.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**